

WEST

☐ Generate Collection

L24: Entry 1 of 6

File: DWPI

Aug 27, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-439898
DERWENT-WEEK: 199644
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfg. fluorinated silicon oxide film, having low permittivity - by CVD, using raw gases of tri:alkoxy:silane with fluoro:alkoxy:silane

PATENT-ASSIGNEE: TOA GOSEI CHEM IND LTD (TOAG)

PRIORITY-DATA: 1995JP-0044793 (February 9, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 08218170 A	August 27, 1996		007	C23C016/40

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 08218170A	February 9, 1995	1995JP-0044793	

INT-CL (IPC): C23 C 16/40; C23 C 16/42; C23 C 16/48; C23 C 16/50; H01 L 21/316

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08218170A

BASIC-ABSTRACT:

The F-contg. silicon oxide film is formed by CVD process, using raw gas of trialkoxysilane added with fluoroalkoxy-silane.

ADVANTAGE - Has high productivity since this process has high film forming rate. The obtd. film contains higher quantity of F, has low permittivity, and low water content is formed even at low temp.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08218170A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/5

DERWENT-CLASS: L03 M13 U11

CPI-CODES: L04-C12A; M13-E02;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 出願公開番号

特開平8-218170

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

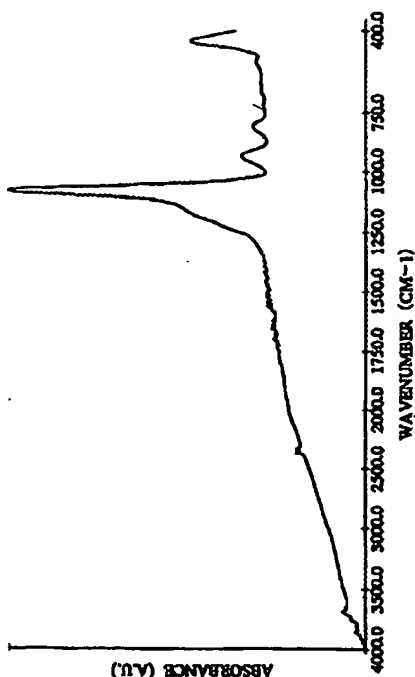
(51) IntCl ⁶	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/40			C 2 3 C 16/40	
16/42			16/42	
16/48			16/48	
16/50			16/50	
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	X
審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 7 頁)				
(21) 出願番号	特願平7-44793		(71) 出願人	000003034
(22) 出願日	平成7年(1995)2月9日			東亜合成株式会社
				東京都港区西新橋1丁目14番1号
			(72) 発明者	原田 勝可
				愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
				亜合成株式会社名古屋総合研究所内
			(72) 発明者	服部 覚
				愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
				亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 フッ素含有シリコン酸化膜の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 化学気相成長法により基板上にフッ素含有シリコン酸化膜を製造する方法において、トリアルコキシシランおよび酸化性ガスからなる原料ガスに、フルオロアルコキシシランを添加せしめて用いることを特徴とするフッ素含有シリコン酸化膜の製造方法。

【効果】 成膜速度が大きいのので高い生産性で含フッ素シリコン酸化膜を基材上に得ることができる。また得られた膜は、フッ素含有量が多く、低誘電率の良質なフッ素含有シリコン酸化膜であり、さらに、低温形成にもかかわらず含水水分量を大幅に減少させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学気相成長法により基板上にフッ素含有シリコン酸化膜を製造する方法において、トリアルコキシシランおよび酸化性ガスからなる原料ガスに、フルオロアルコキシシランを添加せしめて用いることを特徴とするフッ素含有シリコン酸化膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、膜質の向上したフッ素含有シリコン酸化膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 化学気相成長法によるフッ素含有シリコン酸化膜を形成させる方法としては、例えば原料ガスとしてテトラエトキシシランにフルオロアルコキシシランを添加せしめて用いる方法が特開平4-360533号公報に開示されており、該方法によると、低温形成にもかかわらず含有水分を減少させた膜特性の優れたシリコン酸化膜を形成することが可能であるとされていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし前記従来方法では、成膜速度が遅く生産性が悪いという欠点があった。また該方法で得られた膜は、前記公報記載の実施例によれば、屈折率は1.425、比誘電率は約3.7といずれも大きく、さらに膜中の水分量も依然として大きく膜質は必ずしも良好とは言えず、実用には堪えないものであった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、化学気相成長法により基板上にフッ素含有シリコン酸化膜を製造するに際し、トリアルコキシシランおよび酸化性ガスを原料ガスとし、これにフルオロアルコキシシランを添加せしめて用いることを特徴とする。

【0005】 化学気相成長法には、プラズマ化学気相成長法、光（紫外線）化学気相成長法またはエキシマレーザ化学気相成長法（以下「プラズマ化学気相成長法等」と称する。）と、熱化学気相成長法があり、本発明はそれらのいずれにも適用できる。一般に前者は、成膜時の段差被覆性が優れ、一方後者はオゾン为原料とする場合は、成膜時のフロー形状（平坦性）が優れたものが得られる。

【0006】 本発明で用いるトリアルコキシシランは、炭素数1~4のアルコキシ基を有するものが好ましく、具体的にはトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリー-n-プロポキシシラン、トリーイソプロポキシシラン、トリー-n-ブトキシシラン、トリーsec-ブトキシシラン、トリーイソブトキシシランおよびトリーtert-ブトキシシランが挙げられる。中でも成膜時の被覆性、すなわち熱化学気相成長法の場合のフロー形状（平坦性）やプラズマ化学気相成長法等の場合の段差被覆性が良好で、蒸気圧が高く蒸発するための大幅な加熱は不

要で経済的であるとの理由から、トリエトキシシランが特に好ましい。

【0007】 フルオロアルコキシシランには、アルキル基を有するものと有しないものがあるが、得られる膜質が優れているとの理由からアルキル基を含まないフルオロアルコキシシラン、即ち、 $F_{1-n}Si(OR)_n$ の化学式を有するものが好ましい。前記式においてnは1から3の正数、ORはアルコキシ基を表し、炭素数1~4のアルコキシ基が好ましい。炭素数が多過ぎると、蒸気圧が低くなり、蒸発するために加熱が必要となったり、供給量が絞られる等が起こり経済的でない。

【0008】 具体的化合物としては、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリー-n-プロポキシシラン、フルオロトリーイソプロポキシシラン、フルオロトリー-n-ブトキシシラン、フルオロトリーsec-ブトキシシラン、フルオロトリーイソブトキシシラン、フルオロトリーtert-ブトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、ジフルオロジ-n-プロポキシシラン、ジフルオロジイソプロポキシシラン、ジフルオロジ-n-ブトキシシラン、ジフルオロジsec-ブトキシシラン、ジフルオロジイソブトキシシラン、ジフルオロジtert-ブトキシシラン、トリフルオロメトキシシラン、トリフルオロエトキシシラン、トリフルオロ-n-プロポキシシラン、トリフルオロイソプロポキシシラン、トリフルオロ-n-ブトキシシラン、トリフルオロsec-ブトキシシラン、トリフルオロイソブトキシシランおよびトリフルオロtert-ブトキシシラン等が挙げられる。

【0009】 この内、アルコキシ基が3個のフルオロトリアルコキシシランが、成膜性がよく、また得られる膜質が良好となるので好ましく、さらに好ましくはフルオロトリエトキシシランである。またフルオロトリエトキシシランはトリエトキシシランから容易に製造されるため安価であるという特長も有する。なお、四フッ化珪素 SiF_4 をフルオロアルコキシシランの代わりに用いた場合は、得られる膜質が劣るので実用的でない。

【0010】 本発明において、トリアルコキシシランおよびフルオロアルコキシシランの組合せとしては、トリエトキシシランおよびフルオロトリエトキシシランの組合せが特に好ましい。すなわち、両者は蒸気圧が非常に近いので、恒温槽を2つ用意し別々の温度で加熱することを行う必要がなく、さらに恒温槽から出てきた両者を混合した場合、混合初期の比率と、反応装置に供給される際の組成が大きく変化していないという長所も有する。これらの長所により、供給装置を大幅に簡略化することができる。

【0011】 トリアルコキシシランおよびフルオロアルコキシシランは、ヘリウム、アルゴンまたは窒素等の不活性ガスでバブリングして気化させ反応系へ供給する

か、あるいは加熱により気化させて、前記不活性ガス等の希釈ガスと共に供給する方法が一般的である。

【0012】もう一方の原料である酸化性ガスについて述べる。化学気相成長法のうち、熱化学気相成長法を採用する場合は、酸化性ガスとしてオゾンが好ましい。オゾンは、酸素で希釈して反応装置内に供給するのが一般的である。その場合、オゾンの濃度は10wt%を超えない程度が好ましく、3~7wt%がさらに好ましい。オゾンの濃度が低いと反応速度が遅くなると共に膜質も悪くなる。また濃度が高すぎると、珪素が気相中で酸化され微粒子が発生し、該微粒子が基材に付着して膜質を悪くする恐れがある。また高濃度のオゾンは製造が困難でもある。

【0013】化学気相成長法のうち、プラズマ化学気相成長法等を採用する場合は、酸化性ガスとして酸素、N₂O、NO、NO₂等の使用が好ましく、さらに好ましくは酸素である。なお、プラズマ化学気相成長法等の場合、酸化性ガスがなくともシリコン酸化膜の作製は可能であるが、膜質が悪くなるので好ましくない。これら酸化性ガスは、100%品を供給しても、不活性ガス等で希釈して使用してもよい。

【0014】トリアルコキシシランおよび酸化性ガスの系内への供給割合は、次のとおりである。熱化学気相成長法の場合は、トリアルコキシシラン1モルに対して、オゾン0.5~100モルが好ましく、さらに好ましくは5~50モルである。あまりオゾンが多いと、珪素が気相中で酸化され微粒子の発生が激しくなり、基材上に付着する恐れがあり、あまり少ないと反応速度が遅くなり、実用的とはいえなくなる。プラズマ化学気相成長法等の場合は、トリアルコキシシラン1モルに対して、酸化性ガス0.5~50モルが好ましく、さらに好ましくは5~30モルである。あまり酸化性ガスが多いと反応速度が遅くなり、実用的と言えなくなる。またあまり少ないと段差被覆性が悪くなるため実用的な範囲が制限される。

【0015】トリアルコキシシランおよびフルオロアルコキシシランの供給割合を変えることで、膜中のフッ素含有率を任意に変化させることができる。

【0016】しかしながら、膜中の水分を大幅に減らすためには、トリアルコキシシラン1モルに対して、フルオロアルコキシシラン0.01~10モルが好ましく、さらに好ましくは0.1~5モルである。あまりフルオロアルコキシシランが多いと膜がポーラスになったり、成膜速度が低下し実用的とはいえなくなり、一方フルオロアルコキシシランが少ないと、含有水分が低下した良い膜が得られ難くなる。

【0017】トリアルコキシシランおよびフルオロアルコキシシランは、酸化性ガスと別々に反応装置に導入してもよいし、いずれか2種類以上を混合して導入してもよい。

【0018】前記原料ガスおよびフルオロアルコキシシランを接触させて、化学気相成長法によりその表面にフッ素含有シリコン酸化膜を形成される基材としては、例えば半導体基板および電極等の配線を施した半導体基板等が挙げられる。

【0019】その材質は、一般的なシリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガラス、アルミニウムおよびステンレススチール等はもちろん、本発明では低温で成膜することが可能なため、アモルファスシリコン等の非晶質、ポリエステル、ポリイミドおよびガラスエポキシ等の樹脂も特に好適な基材材質となる。また、基材の形状は特に限定されるものではない。

【0020】フッ素含有シリコン酸化膜の基材上への成膜温度は、熱化学気相成長法等の場合は、100~450℃が好ましく、特に好ましくは250~400℃である。一方プラズマ化学気相成長法等の場合は、100~400℃が好ましく、さらに好ましくは200~350℃である。成膜温度が高すぎると、膜が荒れる等の問題が発生し、低すぎると成膜速度があまりにも遅くなりすぎ、実用的でない。

【0021】本発明に用いられる反応装置は特に限定されるものではなく、縦型、横型、バンケーキ型およびベルコンベア型等が挙げられる。

【0022】反応装置の内圧は、常圧、加圧または減圧のいずれでも特に差し支えないが、化学気相成長法の場合は、100~800mmHgが好ましく、さらに好ましくは600~800mmHgであり、常圧が特に好ましい。内圧が低すぎると被膜のフロー形状が得られ難くなり、高すぎると装置が高価となり経済的でなくなる。一方プラズマ化学気相成長法等の場合は、0.01~10mmHgが好ましく、さらに好ましくは、0.1~5mmHgである。内圧が低すぎると成膜速度が遅くなり、高すぎると安定したプラズマが得られない等の理由から膜質が悪化する恐れが大きい。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例を挙げて説明する。

実施例1

熱化学気相成長装置内のサセプターに段差を有するシリコン基板を密着し、該基板を300℃に加熱保持した。50℃に加熱したトリエトキシシランを流量0.05L/minの窒素ガスでバブリング（トリエトキシシランとしては2mL/min供給に相当）し、50℃に加熱したフルオロトリエトキシシランを流量0.15L/minの窒素ガスでバブリング（フルオロトリエトキシシランとしては6mL/min供給に相当）し、流量2.0L/minでオゾン濃度4.5%の酸素と、流量0.5L/minの希釈用窒素と共に上記装置内に導入し、反応装置内の圧力760mmHgにて、シリコン基板上に5分間化学気相成長させ、膜厚1.200μmのシリコン酸化膜を形成させた。シリコン基板を割って断面を

電子顕微鏡で観察したところ、得られた膜はフロー形状を示し、段差を埋め込み平坦化することができた。

【0024】上記膜を赤外吸収スペクトルで測定した結果は図1の通りである。図1より明かな通り、 $1200 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 、 800 cm^{-1} および 450 cm^{-1} 付近に吸収を示し、得られた膜はシリコン酸化膜であり、 920 cm^{-1} 付近の吸収よりSi-F結合を含有していることが分かった。また、含水水分の指標である 3000 cm^{-1} 付近のH: Oおよび 3400 cm^{-1} のSi-OH結合の吸収がないことが判明した。

【0025】また、膜の屈折率をエリフソメトリ法で測定したところ、1.37となり、フッ素が多量に入っていることを示した。さらに、膜中のフッ素含有率をESCA (X線光電子スペクトル法) により求めたところ、フッ素は4.2 atomic %入っていることが分かった。膜の比誘電率を、容量-電圧特性 (1MHz) から求めたところ、3.52であり、低誘電率化ができていたことが分かった。この膜を1週間、室温下大気中で放置した後に、赤外吸収スペクトルで測定した結果を図2に示す。図2より明かな通り、膜中のフッ素含有率の減少は見られず、膜が安定なことが示された。

【0026】比較例1

トリエトキシシランの代わりにテトラエトキシシランを用いた。供給量を合わせるために、 60°C に加熱したテトラエトキシシランを流量 0.10 L/min の窒素ガスでバブリング (テトラエトキシシランとしては 2 mL/min 供給に相当) し、熱化学気相成長装置内に導入した以外は、実施例1と同じ条件で、5分間化学気相成長させた。シリコン酸化膜の膜厚は $0.410 \mu\text{m}$ で、実施例1のトリエトキシシランの場合に比べて3分の1であった。

【0027】上記膜を赤外吸収スペクトルで測定した結果は図5の通りである。図5より明かな通り、 3400 cm^{-1} の吸収によりSi-OH結合があることが判明した。また膜の屈折率は1.420で、比誘電率は3.70であり、実施例1の膜よりもフッ素含有量が不十分であることが分かった。

【0028】実施例2

実施例1と同じ熱化学気相成長装置内のサセプターに、実施例1と同様の段差を有するシリコン基板を密着し、該基板を 300°C に加熱保持した。 50°C に加熱したトリエトキシシランを流量 1.2 L/min の窒素ガスでバブリング (トリエトキシシランとしては 47 mL/min 供給に相当) し、 50°C に加熱したフルオロトリエトキシシランを流量 0.4 L/min の窒素ガスでバブリング (フルオロトリエトキシシランとしては 15 mL/min 供給に相当) し、流量 7.5 L/min でオゾン濃度4.5%の酸素と、流量 18 L/min の希釈用窒素と共に上記装置内に導入し、反応装置内の圧力 760 mmHg にて、シリコン基板上に5分間化学気相成長

させ、膜厚 $0.75 \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を形成させた。シリコン基板を実施例1と同様に観察したところ、得られた膜はフロー形状を示し、段差を埋め込み平坦化することができた。

【0029】上記膜を赤外吸収スペクトルで測定した結果、実施例1と同様、 $1200 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 、 800 cm^{-1} および 450 cm^{-1} 付近に吸収を示し、得られた膜はシリコン酸化膜であり、 920 cm^{-1} 付近の吸収よりSi-F結合を含有していることが分かった。また、 3000 cm^{-1} 付近に現れるH: Oおよび 3400 cm^{-1} のSi-OH結合がないことが判明した。

【0030】また、膜の屈折率は1.29となり、フッ素が多量に入っていることを示した。膜の比誘電率を、容量-電圧特性 (1MHz) から求めたところ、3.17であり、低誘電率化ができていたことが分かった。この膜を1週間、室温下大気中で放置したが、膜中のフッ素の減少は見られず、膜が安定なことが示された。

【0031】実施例3

実施例1と同じ化学気相成長装置内のサセプターに、実施例1と同じ段差を有するシリコン基板を密着し、該基板を 375°C に加熱保持した。 50°C に加熱したトリエトキシシランを流量 2.5 L/min の窒素ガスでバブリング (トリエトキシシランとしては 98 mL/min 供給に相当) し、 50°C に加熱したフルオロトリエトキシシランを流量 2.5 L/min の窒素ガスでバブリング (フルオロトリエトキシシランとしては 98 mL/min 供給に相当) し、流量 7.5 L/min でオゾン濃度4.5%の酸素と、流量 18 L/min の希釈用窒素と共に上記装置内に導入し、反応装置内の圧力 760 mmHg にて、シリコン基板上に5分間化学気相成長させ、膜厚 $1.77 \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を形成させた。シリコン基板を実施例1と同様に観察したところ、得られた膜はフロー形状を示し、段差を埋め込み平坦化することができた。

【0032】上記膜を赤外吸収スペクトルで測定した結果、実施例1と同様、 $1200 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 、 800 cm^{-1} および 450 cm^{-1} 付近に吸収を示し、得られた膜はシリコン酸化膜であり、 920 cm^{-1} 付近の吸収よりSi-F結合を含有していることが分かった。また、 3000 cm^{-1} 付近に現れるH: Oおよび 3400 cm^{-1} のSi-OH結合がないことが判明した。

【0033】また、膜の屈折率は1.27となり、フッ素が多量に入っていることを示した。膜の比誘電率は3.12であり、低誘電率化ができていたことが分かった。この膜を1週間、室温下大気中で放置したが、膜中のフッ素の減少は見られず、膜が安定なことが示された。

【0034】実施例4

プラズマ化学気相成長装置内のサセプターに、実施例1と同じ段差を有するシリコン基板を密着し、該基板を2

50℃に加熱保持した。50℃に加熱したトリエトキシシランを流量0.10L/minの窒素ガスでバブリング(トリエトキシシランとしては20mL/min供給に相当)し、50℃に加熱したフルオロトリエトキシシランを流量0.010L/minの窒素ガスでバブリング(フルオロトリエトキシシランとしては20mL/min供給に相当)し、流量100mL/minの100%の酸素と共に上記装置内に導入し、プラズマ反応装置内の圧力を1mmHgに保ち、シリコン基板上に5分間化学気相成長させ、膜厚0.365μmのシリコン酸化膜を形成させた。シリコン基板を割って断面を電子顕微鏡で観察したところ、得られた膜は良好な段差被覆性を有していた。

【0035】上記膜を赤外吸収スペクトルで測定した結果は図3の通りである。図3より明かな通り、1200~1000cm⁻¹、800cm⁻¹および450cm⁻¹付近に吸収を示し、得られた膜はシリコン酸化膜であり、920cm⁻¹付近の吸収よりSi-F結合を含有していることが分かった。また、3000cm⁻¹付近に現れるH-Oおよび3400cm⁻¹のSi-OH結合がないことが判明した。

【0036】また、膜の屈折率は1.25となり、フッ素が多量に入っていることを示した。膜の比誘電率は3.40であり、低誘電率化ができていたことが分かった。この膜を1週間、室温下大気中で放置した後に、赤外吸収スペクトルで測定した結果を図4に示す。図4より明かな通り、膜中のフッ素含有率の減少は見られず、膜が安定なことが示された。

【0037】実施例5

実施例4と同じプラズマ化学気相成長装置内のサセプターに、実施例1と同じ段差を有するシリコン基板を密着し、該基板を250℃に加熱保持した。50℃に加熱したトリエトキシシランを流量0.10L/minの窒素ガスでバブリング(トリエトキシシランとしては10mL/min供給に相当)し、50℃に加熱したフルオロトリエトキシシランを流量0.15L/minの窒素ガスでバブリング(フルオロトリエトキシシランとしては30mL/min供給に相当)し、流量100mL/minの100%の酸素と共に上記装置内に導入し、反応

装置内の圧力を1mmHgに保ち、シリコン基板上に5分間化学気相成長させ、膜厚0.40μmのシリコン酸化膜を形成させた。シリコン基板を実施例1と同様に観察したところ、得られた膜は良好な段差被覆性を有していた。

【0038】上記膜を赤外吸収スペクトルで測定した結果、実施例4と同様、1200~1000cm⁻¹、800cm⁻¹および450cm⁻¹付近に吸収を示し、得られた膜はシリコン酸化膜であり、920cm⁻¹付近の吸収よりSi-F結合を含有していることが分かった。また、3000cm⁻¹付近に現れるH-Oおよび3400cm⁻¹のSi-OH結合がないことが判明した。

【0039】また、膜の屈折率は1.20となり、フッ素が多量に入っていることを示した。膜の比誘電率は3.10であり、低誘電率化ができていたことが分かった。この膜を1週間、室温下大気中で放置したが、膜中のフッ素の減少は見られず、膜が安定なことが示された。

【0040】

【発明の効果】本発明の方法は、成膜速度が大きいので高い生産性で含フッ素シリコン酸化膜を基材上に得ることができる。また得られた膜は、フッ素含有量が多く、低誘電率の良質なフッ素含有シリコン酸化膜であり、さらに、低温形成にもかかわらず含水水分量を殆どないほどに大幅に減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1における、フッ素含有シリコン酸化膜の赤外吸収スペクトル図である。

【図2】 本発明の実施例1のフッ素含有シリコン酸化膜を、1週間室温下大気中で放置した後に測定した赤外吸収スペクトル図である。

【図3】 本発明の実施例4における、フッ素含有シリコン酸化膜の赤外吸収スペクトル図である。

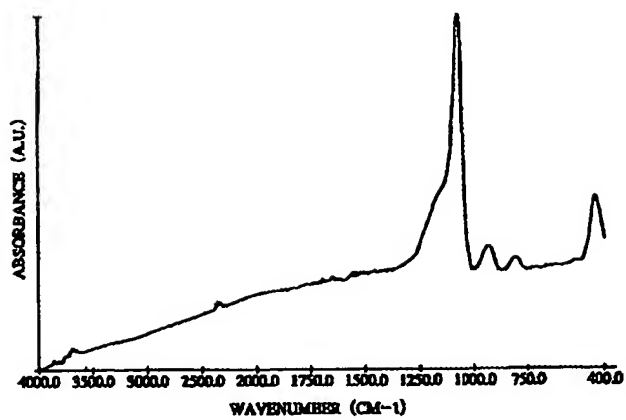
【図4】 本発明の実施例4のフッ素含有シリコン酸化膜を、1週間室温下大気中で放置した後に測定した赤外吸収スペクトル図である。

【図5】 比較例1における、フッ素含有シリコン酸化膜の赤外吸収スペクトル図である。

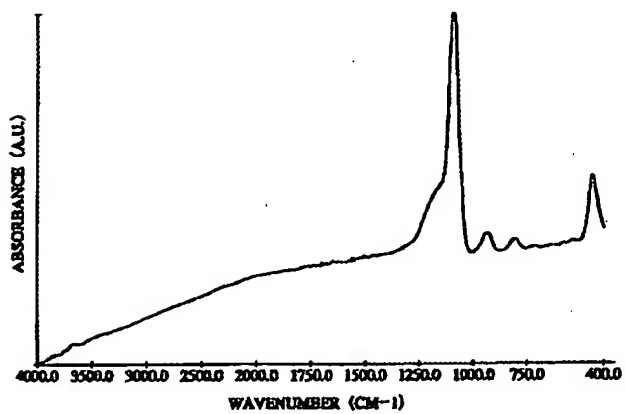
(6)

特開平8-218170

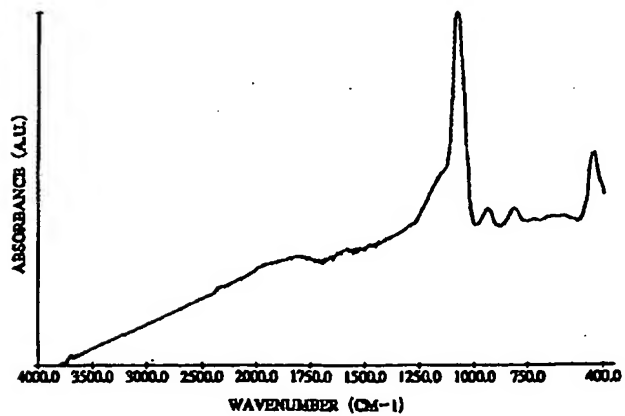
【図1】



【図2】



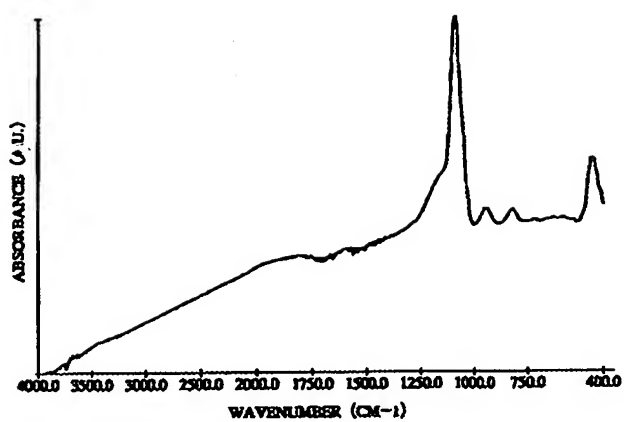
【図3】



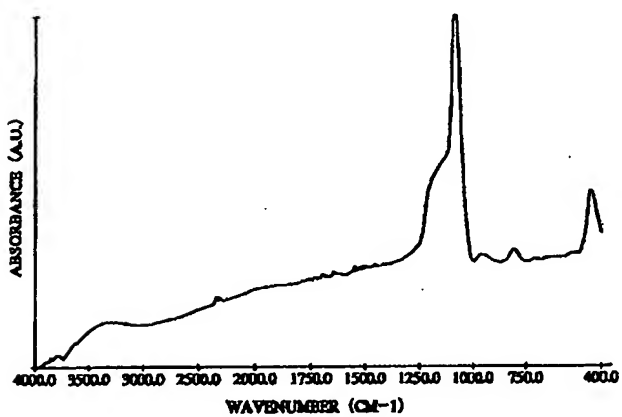
(7)

特開平8-218170

【図4】



【図5】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **08-218170**(43)Date of publication of application : **27.08.1996**

(51)Int.Cl.

C23C 16/40**C23C 16/42****C23C 16/48****C23C 16/50****H01L 21/316**(21)Application number : **07-044793**(71)Applicant : **TOAGOSEI CO LTD**(22)Date of filing : **09.02.1995**(72)Inventor : **HARADA MASAYOSHI
HATTORI SATORU****(54) PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING SILICON OXIDE FILM**

(57)Abstract:

PURPOSE: To sharply reduce the water content of a good quality fluorine-contg. silicon oxide film having a high fluorine content and low permittivity in spite of low temperature formation.

CONSTITUTION: In a method for producing a fluorine-contg. silicon oxide film on a substrate by the chemical vapor growth method, the method for producing a fluorine-contg. silicon oxide film is characterized in that fluoroalkoxysilane is added to a gaseous starting material consisting of trialkoxysilane and oxidizing gas. Because of high film forming velocity, a fluorine-contg. silicon oxide film is obtained on a substrate with high productivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of a fluorine content silicon oxide which improved.

[0002]

[Description of the Prior Art] The method of making a tetrapod ethoxy silane add fluoro alkoxysilane, and using for it, for example as material gas, as a method of making the fluorine content silicon oxide by the chemical-vapor-deposition method forming, was indicated by JP,4-360533,A, and according to this method, it was supposed in spite of low-temperature formation that it was possible to form the silicon oxide which was excellent in the film property of having decreased content moisture.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the aforementioned conventional method, there was a fault that membrane formation speed was slow and productivity was bad. Moreover, according to the example given [aforementioned] in an official report, the refractive index of 1.425 and specific inductive capacity was [the film obtained by this method] all as large as about 3.7, the moisture content in a film is also still larger, and membraneous quality was what cannot necessarily call it fitness and does not bear practical use.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention is faced manufacturing a fluorine content silicon oxide on a substrate by the chemical-vapor-deposition method, makes trialkoxysilane and a oxidizing gas material gas, and is characterized by making this add fluoro alkoxysilane and using for it.

[0005] There are a plasma-chemistry vapor growth, an optical (ultraviolet rays) chemical-vapor-deposition method or an excimer laser chemical-vapor-deposition method ("a plasma-chemistry vapor growth etc. is called" below.), and a thermochemistry vapor growth in a chemical-vapor-deposition method, and this invention can be applied to those all. Generally, the former is excellent in the level difference covering nature at the time of membrane formation, and on the other hand, when the latter uses ozone as a raw material, the thing excellent in the flow configuration at the time of membrane formation (flat nature) is obtained.

[0006] As for the trialkoxysilane used by this invention, what has the alkoxy group of carbon numbers 1-4 is desirable, and trimethoxysilane, triethoxysilane, tree n-propoxysilane, a trisopropoxy silane, tree n-butoxysilane, tree sec-butoxysilane, TORIISO butoxysilane, and tree tert-butoxysilane are specifically mentioned. Since the level difference covering nature in the case of the covering nature at the time of membrane formation, i.e., the flow configuration in the case of a thermochemistry vapor growth, (flat nature), a plasma-chemistry vapor growth, etc. is good especially and it is [that large heating for vapor pressure evaporating highly is unnecessary, and] economical, especially triethoxysilane is desirable.

[0007] The fluoro alkoxysilane which does not contain an alkyl group from a reason that the membraneous quality obtained is excellent although there are what has an alkyl group, and a thing which it does not have in fluoro alkoxysilane, i.e., $F_4-n Si(OR)_n$, What has a chemical formula is desirable. In the aforementioned formula, n expresses the positive number of 1 to 3, OR expresses an alkoxy group, and the alkoxy group of carbon numbers 1-4 is desirable. It happens [vapor pressure becomes low and / that heating is needed since it evaporates, or the amount of supply is extracted, etc. and] and is not economical if there are too many carbon numbers.

[0008] As a concrete compound, fluoro trimethoxysilane, fluoro triethoxysilane, Fluoro tree n-propoxysilane, a fluoro triisopropoxy silane, Fluoro tree n-butoxysilane, fluoro tree sec-butoxysilane, Full orotic RIISO butoxysilane, fluoro tree tert-butoxysilane, Difluoro dimethoxysilane, difluoro diethoxysilane, JIFURUOROJI-n-propoxysilane, Difluoro diisopropoxysilane, JIFURUOROJI-n-butoxysilane, JIFURUOROJI-sec-butoxysilane, difluoro JIISO butoxysilane, JIFURUOROJI-tert-butoxysilane, a truffe RUORO methoxy silane, A trifluoroethoxy silane, truffe RUORO-n-propoxysilane, Truffe RUORO isopropoxysilane, truffe RUORO-n-butoxysilane, truffe RUORO-sec-butoxysilane, truffe RUORO iso butoxysilane, truffe RUORO-tert-butoxysilane, etc. are mentioned.

[0009] Among this, since an alkoxyl group becomes good [the membraneous quality from which three fluoro trialkoxysilane has good membrane formation nature, and is obtained], it is fluoro triethoxysilane desirable still more preferably. Moreover, since fluoro triethoxysilane is easily manufactured from triethoxysilane, it also has the feature of being cheap. In addition, 4 silicon fluoride SiF_4 Since the membraneous quality obtained is inferior when it uses instead of fluoro alkoxysilane, it is not practical.

[0010] In this invention, the combination of triethoxysilane and fluoro triethoxysilane is desirable especially as a combination of trialkoxysilane and fluoro alkoxysilane. That is, since vapor pressure is very near, both do not need to prepare two thermostats, do

not need to perform heating at separate temperature, and when both who came out of the thermostat further are mixed, they also have the advantage in which the ratio in early stages of mixture and the composition at the time of a reactor being supplied are not changing a lot. By these advantages, a feeder can be simplified sharply.

[0011] Trialkoxysilane and fluoro alkoxysilane have the common method of carrying out [the method] bubbling and being made to evaporate by inert gas, such as helium, an argon, or nitrogen, and supplying to the system of reaction, or making evaporate by heating, and supplying with dilution gas, such as the aforementioned inert gas.

[0012] The oxidizing gas which is another raw material is described. When adopting a thermochemistry vapor growth among chemical-vapor-deposition methods, ozone is desirable as an oxidizing gas. As for ozone, it is common to dilute with oxygen and to supply in a reactor. In this case, the concentration of ozone has the desirable grade which does not exceed 10wt(s)%, and is still more desirable. [3 - 7wt% of] Membraneous quality also becomes [a low and a reaction rate] bad while the concentration of ozone becomes late. Moreover, when concentration is too high, silicon oxidizes in a gaseous phase, a particle occurs, and there is a possibility that this particle may adhere to a base material and may worsen membraneous quality. Moreover, high-concentration ozone is also difficult to manufacture.

[0013] the case where a plasma-chemistry vapor growth etc. is adopted among chemical-vapor-deposition methods -- as an oxidizing gas -- oxygen, N₂O, and NO and NO₂ etc. -- use is oxygen desirable still more preferably. In addition, although in the case of a plasma-chemistry vapor growth etc. production of a silicon oxide is possible even if there is no oxidizing gas, since membraneous quality becomes bad, it is not desirable. Even if it supplies elegance 100%, you may use these oxidizing gases, diluting with inert gas etc.

[0014] The supply rate into trialkoxysilane and the system of an oxidizing gas is as follows. In the case of a thermochemistry vapor growth, to one mol of trialkoxysilane, 0.5-100 mols of ozone are desirable still more desirable, and it is 5-50 mols. If there is not much much ozone, silicon will oxidize in a gaseous phase, generating of a particle will become intense, and when not much few, a reaction rate becomes slow and stops there being a possibility of adhering on a base material and being able to say that it is practical. In the case of a plasma-chemistry vapor growth etc., to one mol of trialkoxysilane, 0.5-50 mols of oxidizing gases are desirable still more desirable, and it is 5-30 mols. When there are not much many oxidizing gases, a reaction rate becomes slow and it becomes impossible to say that it is practical. Moreover, since level difference covering nature will become bad if not much few, the practical range is restricted.

[0015] The supply rate of trialkoxysilane and fluoro alkoxysilane is changed. The fluorine content in a film can be changed arbitrarily.

[0016] However, in order to reduce the moisture in a film sharply, 0.01-10 mols of fluoro alkoxysilane are 0.1-5 mols desirable still more preferably to one mol of trialkoxysilane. If there is not much much fluoro alkoxysilane, a film will become porous, or by membrane formation speed falling and stopping being able to say that it is practical, on the other hand, if there is little fluoro alkoxysilane, the good film with which content moisture fell will become is hard to be obtained.

[0017] Trialkoxysilane and fluoro alkoxysilane may be separately introduced into a reactor with an oxidizing gas, and may mix and introduce any two or more kinds.

[0018] The aforementioned material gas and fluoro alkoxysilane are contacted, and the semiconductor substrate which wired the semiconductor substrate, the electrode, etc., for example is mentioned as a base material which has a fluorine content silicon oxide formed in the front face of a chemical-vapor-deposition method.

[0019] The quality of the material turns into the base-material quality of the material with especially suitable also for resins, such as amorphousness, such as eye a possible hatchet and an amorphous silicon, polyester, a polyimide, and glass epoxy, forming membranes at low temperature by this invention as well as common silicon, germanium, gallium arsenide, glass, aluminum, a stainless steel, etc. Moreover, especially the configuration of a base material is not limited.

[0020] In the case of a thermochemistry vapor growth etc., 100-450 degrees C is desirable especially desirable, and the membrane formation temperature to the base-material top of a fluorine content silicon oxide is 250-400 degrees C. On the other hand, in the case of a plasma-chemistry vapor growth etc., 100-400 degrees C is desirable still more desirable, and it is 200-350 degrees C. Problems, like a film will be ruined if membrane formation temperature is too high occur, if too low, membrane formation speed will become too much slow too much, and it is not practical.

[0021] Especially the reactor used for this invention is not limited, and a vertical mold, a horizontal type, a pancake type, a band-conveyor type, etc. are mentioned.

[0022] Although, especially as for the internal pressure of a reactor, neither an ordinary pressure nor pressurization nor reduced pressure interferes, in the case of a chemical-vapor-deposition method, 100 - 800mmHg is 600 - 800mmHg desirable still more preferably, and especially an ordinary pressure is desirable. When too high [if internal pressure is too low, the flow configuration of a coat will become is hard to be acquired, and], equipment becomes less economical [become expensive and]. On the other hand, in the case of a plasma-chemistry vapor growth etc., 0.01 - 10mmHg is desirable still more desirable, and it is 0.1 - 5mmHg. A possibility that membraneous quality may deteriorate from the reasons of the plasma stabilized when too high [when internal pressure was too low, membrane formation speed became slow, and] not being acquired is large.

[0023]

[Example] Next, an example is given and this invention is explained.

The silicon substrate which has a level difference was stuck to the susceptor in example 1 thermochemistry vapor-growth equipment, and heating maintenance of this substrate was carried out at 300 degrees C. Bubbling (equivalent to 2 mL/min supply as triethoxysilane) of the triethoxysilane heated at 50 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 0.05 L/min.

Bubbling (equivalent to 6 mL/min supply as fluoro triethoxysilane) of the fluoro triethoxysilane heated at 50 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 0.15 L/min. It introduces in the above-mentioned equipment by flow rate 2.0 L/min with oxygen of 4.5% of ozone levels, and the nitrogen for dilution of flow rate 0.5 L/min, and the chemical vapor deposition was carried out for 5 minutes, and the silicon oxide of 1.200 micrometers of thickness was made to form on a silicon substrate in pressure 760mmHg in a reactor. When the silicon substrate was broken and the cross section was observed with the electron microscope, the obtained film was able to show the flow configuration, and was able to embed and carry out flattening of the level difference.

[0024] The result which measured the above-mentioned film by the infrared absorption spectrum is as drawing 1. As the Ming kana, absorption was shown in the 1200-1000cm⁻¹, 800cm⁻¹ and 450cm⁻¹ neighborhood, the obtained film is a silicon oxide and drawing 1 showed containing Si-F combination from absorption of the 920cm⁻¹ neighborhood. Moreover, it became clear that there is no absorption of H₂O of the 3000cm⁻¹ neighborhood which is the index of water moisture, and Si-OH combination of 3400cm⁻¹.

[0025] Moreover, when the membranous refractive index was measured by the ellipsometry method, it was set to 1.37 and it was shown that the fluorine is so much contained. furthermore, the place which asked for the fluorine content in a film by ESCA (X linear-light electron-spectrum method) -- a fluorine -- 4.2atomic(s)% -- it turns out that it enters. When asked for membranous specific inductive capacity from the capacity-voltage characteristic (1MHz), it is 3.52 and it turns out that low dielectric constant-ization has been performed. After leaving this film in the bottom atmosphere of a room temperature for one week, the result measured by the infrared absorption spectrum is shown in drawing 2. From drawing 2, as the Ming kana, reduction of the fluorine content in a film was not seen, but it was shown that a film is stable.

[0026] The tetrapod ethoxy silane was used instead of example of comparison 1 triethoxysilane. In order to double the amount of supply, bubbling (equivalent to 2 mL/min supply as a tetrapod ethoxy silane) of the tetrapod ethoxy silane heated at 60 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 0.10 L/min, except having introduced in thermochemistry vapor-growth equipment, it is the same conditions as an example 1, and the chemical vapor deposition was carried out for 5 minutes. The thickness of a silicon oxide was 0.410 micrometers and was 1/3 compared with the case of the triethoxysilane of an example 1.

[0027] The result which measured the above-mentioned film by the infrared absorption spectrum is as drawing 5. It became clear from drawing 5 that there is Si-OH combination by absorption of 3400cm⁻¹ as the Ming kana. Moreover, the membranous refractive index was 1.420, and specific inductive capacity is 3.70 and was understood that a fluorine content is more inadequate than the film of an example 1.

[0028] The silicon substrate which has the same level difference as an example 1 was stuck to the susceptor in the same thermochemistry vapor-growth equipment as example 2 example 1, and heating maintenance of this substrate was carried out at 300 degrees C. Bubbling (equivalent to 47 mL/min supply as triethoxysilane) of the triethoxysilane heated at 50 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 1.2 L/min. Bubbling (equivalent to 15 mL/min supply as fluoro triethoxysilane) of the fluoro triethoxysilane heated at 50 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 0.4 L/min. It introduces in the above-mentioned equipment by flow rate 7.5 L/min with oxygen of 4.5% of ozone levels, and the nitrogen for dilution of flow rate 18 L/min, and the chemical vapor deposition was carried out for 5 minutes, and the silicon oxide of 0.75 micrometers of thickness was made to form on a silicon substrate in pressure 760mmHg in a reactor. When the silicon substrate was similarly observed with the example 1, the obtained film was able to show the flow configuration, and was able to embed and carry out flattening of the level difference.

[0029] As a result of measuring the above-mentioned film by the infrared absorption spectrum, like an example 1, absorption was shown in the 1200-1000cm⁻¹, 800cm⁻¹ and 450cm⁻¹ neighborhood, and the obtained film is a silicon oxide and it turns out that Si-F combination is contained from absorption of the 920cm⁻¹ neighborhood. Moreover, it became clear that there are no H₂O and Si-OH combination of 3400cm⁻¹ which appear in the 3000cm⁻¹ neighborhood.

[0030] Moreover, the membranous refractive index was set to 1.29 and it was shown that the fluorine is so much contained. When asked for membranous specific inductive capacity from the capacity-voltage characteristic (1MHz), it is 3.17 and it turns out that low dielectric constant-ization has been performed. Although this film was left in the bottom atmosphere of a room temperature for one week, reduction of the fluorine in a film was not seen but it was shown that a film is stable.

[0031] The silicon substrate which has the same level difference as an example 1 was stuck to the susceptor in the same chemical-vapor-deposition equipment as example 3 example 1, and heating maintenance of this substrate was carried out at 375 degrees C. Bubbling (equivalent to 98 mL/min supply as triethoxysilane) of the triethoxysilane heated at 50 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 2.5 L/min. Bubbling (equivalent to 98 mL/min supply as fluoro triethoxysilane) of the fluoro triethoxysilane heated at 50 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 2.5 L/min. It introduces in the above-mentioned equipment by flow rate 7.5 L/min with oxygen of 4.5% of ozone levels, and the nitrogen for dilution of flow rate 18 L/min, and chemistry ***** was carried out for 5 minutes, and the silicon oxide of 1.77 micrometers of thickness was made to form on a silicon substrate in pressure 760mmHg in a reactor. When the silicon substrate was similarly observed with the example 1, the obtained film was able to show the flow configuration, and was able to embed and carry out flattening of the level difference.

[0032] As a result of measuring the above-mentioned film by the infrared absorption spectrum, like an example 1, absorption was shown in the 1200-1000cm⁻¹, 800cm⁻¹ and 450cm⁻¹ neighborhood, and the obtained film is a silicon oxide and it turns out that Si-F combination is contained from absorption of the 920cm⁻¹ neighborhood. Moreover, it became clear that there are no H₂O and Si-OH combination of 3400cm⁻¹ which appear in the 3000cm⁻¹ neighborhood.

[0033] Moreover, the membranous refractive index was set to 1.27 and it was shown that the fluorine is so much contained. Membranous specific inductive capacity is 3.12 and it turns out that low dielectric constant-ization has been performed. Although this film was left in the bottom atmosphere of a room temperature for one week, reduction of the fluorine in a film was not seen but it was shown that a film is stable.

[0034] The silicon substrate which has the same level difference as an example 1 was stuck to the susceptor in example 4 plasma-chemistry vapor-growth equipment, and heating maintenance of this substrate was carried out at 250 degrees C. Bubbling (equivalent to 20 mL/min supply as triethoxysilane) of the triethoxysilane heated at 50 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 0.10 L/min. Bubbling (equivalent to 20 mL/min supply as fluoro triethoxysilane) of the fluoro triethoxysilane heated at 50 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 0.010 L/min. It introduces in the above-mentioned equipment with 100% of oxygen of flow rate 100 mL/min, and the pressure in a plasma reactor is maintained at 1mmHg, the chemical vapor deposition was carried out for 5 minutes, and the silicon oxide of 0.365 micrometers of thickness was made to form on a silicon substrate. When the silicon substrate was broken and the cross section was observed with the electron microscope, the obtained film had good level difference covering nature.

[0035] The result which measured the above-mentioned film by the infrared absorption spectrum is as drawing 3. As the Ming kana, absorption was shown in the 1200-1000cm⁻¹, 800cm⁻¹ and 450cm⁻¹ neighborhood, the obtained film is a silicon oxide and drawing 3 showed containing Si-F combination from absorption of the 920cm⁻¹ neighborhood. Moreover, it became clear that there are no H₂O and Si-OH combination of 3400cm⁻¹ which appear in the 3000cm⁻¹ neighborhood.

[0036] Moreover, the membranous refractive index was set to 1.25 and it was shown that the fluorine is so much contained. Membranous specific inductive capacity is 3.40 and it turns out that low dielectric constant-ization has been performed. After leaving this film in the bottom atmosphere of a room temperature for one week, the result measured by the infrared absorption spectrum is shown in drawing 4. From drawing 4, as the Ming kana, reduction of the fluorine content in a film was not seen, but it was shown that a film is stable.

[0037] The silicon substrate which has the same level difference as an example 1 was stuck to the susceptor in the same plasma-chemistry vapor-growth equipment as example 5 example 4, and heating maintenance of this substrate was carried out at 250 degrees C. Bubbling (equivalent to 10 mL/min supply as triethoxysilane) of the triethoxysilane heated at 50 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 0.10 L/min. Bubbling (equivalent to 30 mL/min supply as fluoro triethoxysilane) of the fluoro triethoxysilane heated at 50 degrees C is carried out with the nitrogen gas of flow rate 0.15 L/min. It introduces in the above-mentioned equipment with 100% of oxygen of flow rate 100 mL/min, and the pressure in a reactor is maintained at 1mmHg, chemistry ***** was carried out for 5 minutes, and the silicon oxide of 0.40 micrometers of thickness was made to form on a silicon substrate. When the silicon substrate was similarly observed with the example 1, the obtained film had good level difference covering nature.

[0038] As a result of measuring the above-mentioned film by the infrared absorption spectrum, like an example 4, absorption was shown in the 1200-1000cm⁻¹, 800cm⁻¹ and 450cm⁻¹ neighborhood, and the obtained film is a silicon oxide and it turns out that Si-F combination is contained from absorption of the 920cm⁻¹ neighborhood. Moreover, it became clear that there are no H₂O and Si-OH combination of 3400cm⁻¹ which appear in the 3000cm⁻¹ neighborhood.

[0039] Moreover, the membranous refractive index was set to 1.20 and it was shown that the fluorine is so much contained. Membranous specific inductive capacity is 3.10 and it turns out that low dielectric constant-ization has been performed. Although this film was left in the bottom atmosphere of a room temperature for one week, reduction of the fluorine in a film was not seen but it was shown that a film is stable.

[0040]

[Effect of the Invention] Since membrane formation speed is large, the method of this invention can obtain a fluorine-containing silicon oxide on a base material for high productivity. Moreover, there are many fluorine contents, and they are the good fluorine content silicon oxide of a low dielectric constant, and the obtained film can be decreased further so sharply that there is almost nothing about a water moisture content in spite of low-temperature formation.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the infrared-absorption-spectrum view of the fluorine content silicon oxide in the example 1 of this invention.

[Drawing 2] It is the infrared-absorption-spectrum view which measured it after leaving the fluorine content silicon oxide of the example 1 of this invention in the bottom atmosphere of an one-week room temperature.

[Drawing 3] It is the infrared-absorption-spectrum view of the fluorine content silicon oxide in the example 4 of this invention.

[Drawing 4] It is the infrared-absorption-spectrum view which measured it after leaving the fluorine content silicon oxide of the example 4 of this invention in the bottom atmosphere of an one-week room temperature.

[Drawing 5] It is the infrared-absorption-spectrum view of the fluorine content silicon oxide in the example 1 of comparison.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the fluorine content silicon oxide characterized by making the material gas which consists of trialkoxysilane and a oxidizing gas add fluoro alkoxysilane, and using for it in the method of manufacturing a fluorine content silicon oxide on a substrate by the chemical-vapor-deposition method.

[Translation done.]